

マントルゼノリスの炭素と窒素の起源について

高野 淑 識* 大河内 直 彦*

Origins of Carbon and Nitrogen in Mantle Xenolith

Yoshinori TAKANO* and Naohiko OHKOUCHI*

[Received 11 June, 2014; Accepted 10 October, 2014]

Abstract

The mantle is one of the largest reservoirs of deeply buried carbon and nitrogen in the Earth. Currently, mantle xenolith, which potentially originated from indigenous mantle, is the sole sampling access for mantle material from which to understand the enigmatic deep carbon and nitrogen cycles. Based on Deines (2002), there are three major origins of deep carbon in mantle xenolith: i) pristine mantle carbon, ii) sedimentary organic carbon, and iii) oceanic limestone, including inorganic carbon. We can estimate how those three end-members combine using the $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ indicator. In contrast, some laboratory-based experiments demonstrate abiotic formation of hydrocarbon (up to C_{32} *n*-alkane: McCollom and Seewald, 2006) and other relevant molecules during the Fischer-Tropsch Type reaction. We discuss the origins of carbon and nitrogen from the viewpoint of bulk geochemistry and molecular-specific organic geochemistry. Important concepts of the geochromatography of crustal fluid coupled with the mantle refertilization process need to be shared to obtain a further understanding of deep carbon and nitrogen dynamics.

Key words : deep carbon and nitrogen, mantle xenolith, sedimentary organic carbon, deep crustal fluid, geochromatography, refertilization process

キーワード : 地球深部の炭素と窒素, マントルゼノリス, 地球表層圏の炭素, 地殻内流体, ジオクロマトグラフィー, マントルの再肥沃化

I. はじめに —地球深部の炭素

ゼノリス (Xenoliths, 捕獲岩) とは, 火成岩に捕獲された別種の岩石片を意味する。地学事典によれば, 母岩と成因的に同源の岩片である場合 (同源捕獲岩またはオートリス) と成因的に関係のない岩片の場合 (外来捕獲岩) とに分けられる (地学団体研究会, 2005)。狭義のゼノリスは,

後者を意味する。したがって, マントルゼノリス (Mantle xenoliths) は, 別の場所で捕獲されたマントルの岩石片と定義することができる。では, マントルゼノリスを読み解くことで, 地球の体積の約 8 割を占めるマントルの諸性状, 地球深部の物質科学的側面, とくに炭素や窒素などの親生元素の挙動をすべて理解できるのだろうか。

原子番号 6 の炭素 (C) は, 太陽系において,

* 国立研究開発法人海洋研究開発機構生物地球化学研究分野

* Department of Biogeochemistry, Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology (JAMSTEC), Yokosuka, 237-0061, Japan

表 1 地球深部の炭素リザーバーと関連する主要元素 (C, Si, Fe, Ca, Mg, O, Ni, H, N, P, S) を含む化学組成 (Hazen *et al.*, 2012). 地下生命圏の存在限界については, Ciobanu *et al.* (2014) and Roussel *et al.* (2008) を参照.

Table 1 Possible deep carbon reservoirs, composition, and structure (after Hazen *et al.*, 2012). *Elements listed are carbon (C), silicon (Si), iron (Fe), calcium (Ca), magnesium (Mg), oxygen (O), nickel (Ni), hydrogen (H), nitrogen (N), phosphorous (P), and sulfur (S). Current record of deep life from Ciobanu *et al.* (2014) and Roussel *et al.* (2008).

Reservoir	Composition	Structure	Atm (%C)	Depth (km)	Abundance (%)
Diamond	C	diamond	100	> 150	<< 1
Graphite	C	graphite	100	< 150	<< 1
Carbides	SiC, FeC, Fe ₃ C	moissanite, cohenite	50	?	?
Carbonates	(Ca, Mg, Fe)CO ₃	unknown	20	0 to ?	?
Metal	Fe, Ni	kamecite/awaurite	minor ?	?	?
Silicates	Mg-Si-O	various	trace ?	?	?
Oxides	Mg-Fe-O	various	trace ?	?	?
Sulfides	Fe-S	various	trace ?	?	?
Silicate melts	Mg-Si-O	—	trace ?	?	?
CHON fluids	C-H-O-N	—	variable	?	?
Methane	CH ₄	—	20	?	?
Methane clathrate	[H ₂ O + CH ₄]	clathrate	variable	?	?
Hydrocarbons	C _n H _{2n+2}	—	variable	?	?
Organic species	C-H-O-N	—	variable	?	?
Deep life	C-H-O-N-P-S	—	variable	< 1.9	?

水素 (H), ヘリウム (He), 酸素 (O) に次いで 4 番目に多い元素である (例えば, Asplund *et al.*, 2009; Marty, 2012; Marty *et al.*, 2013)。原子価が 4 であることから, 無機物から有機物に至るまで多様な化合物を形成しやすい性質をもつ。地球表層環境 (地圏・大気圏・水圏・生物圏) での炭素の形態は, もっとも酸化的な形の CO₂, もっとも還元的な CH₄, そして両者の中間的な有機物 C_m(H₂O)_n の 3 つに加え, グラファイト (C) がある。有機物は, 炭素のほか, 窒素 (N), 硫黄 (S), リン (P) などの親生元素や微量必須金属から複合的に構成される。

地殻およびマントルを構成する炭素は, それぞれ, 0.7–1.0×10²³ gC (gram-Carbon) と 0.8–12.5×10²³ gC と考えられている (例えば, Dasgupta and Hirschmann, 2010)。地球の上部マントルでの炭素の存在形態は, 温度, 圧力, 系の酸化還元状態に依存すると考えられる (McCollom, 2013)。マントル全体では, 無機態炭素の寄与が大きいと

推定されている (Hazen *et al.*, 2012; Hazen and Schiffrics, 2013; 表 1)。地球内部コア (5150 ~ 6370 km) での炭素の潜在的な無機形態として, カーバイド鉄 (Iron Carbide; Fe₇C₃) の存在が, 提案されている (例えば, Nakajima *et al.*, 2009; Dasgupta and Hirschmann, 2010; Mookherjee *et al.*, 2011)。

地球深部の炭素の知見は, 基本的な部分において, まだ不明な点が多い。例えば, Hazen and Schiffrics (2013) では, 以下のような課題をあげている。

- ・地球深部 (地球内部) にはどれくらいの炭素が存在しているのか?
- ・炭素のリザーバーはどこか?
- ・炭素はリザーバー内をどう動くのか?
- ・地球深部 (地球内部) と表層の間には, 有意な炭素フラックスは存在するのか?
- ・地下生命圏 (Deep Biosphere) との関連性は?

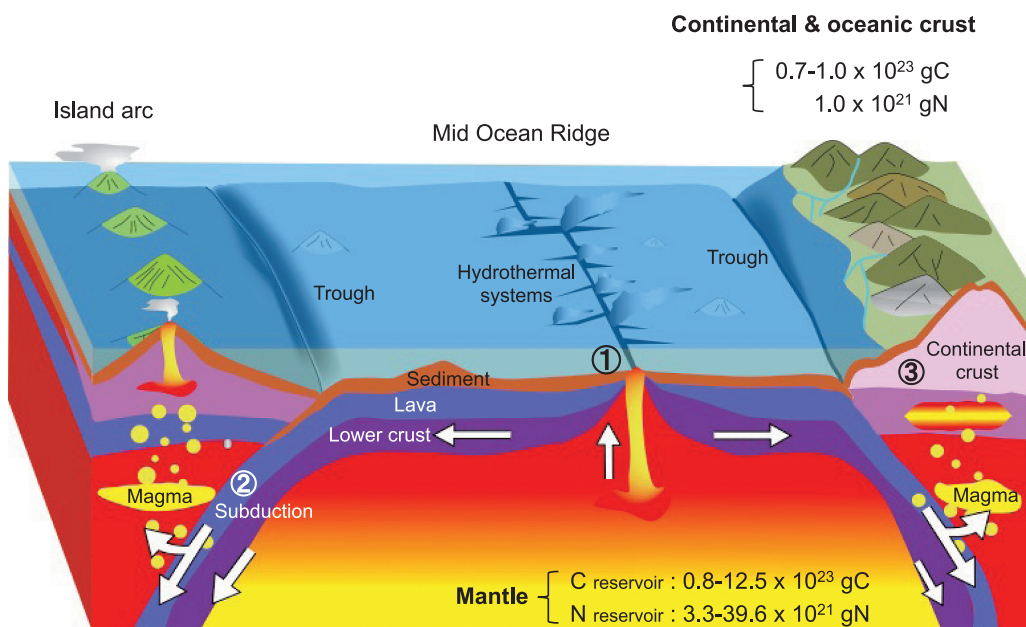


図 1 地球深部の炭素循環の模式図。①火成活動に伴う無機ガスを主体とした地球内部からの炭素の放出，②プレート沈み込みに伴う地球表層からの無機・有機炭素の地球内部への移動，③大陸を介在した地球表層の炭素リザーバーへの集積を示す。地球内部コアまでの深層断面は，Hazen and Schiffries (2013) を参照されたい。図は，文科省振興調整費研究課題：アーキアンパーク計画 (Urabe *et al.*, 2000) の素材から著者 (Y.T) による加工修正を行った。

Fig. 1 Earth's deep carbon cycle showing: (1) deep carbon release by volcanic eruption, (2) deep carbon burial by subduction process, and (3) carbon storage process in continental crusts (modified image by Y. Takano, and also courtesy of the Archaen Park Project; Urabe *et al.*, 2000). The figure is not to scale. The cross-section and ultra deep description of this scheme are from Hazen and Schiffries (2013).

- ・地球深部には，非生物起源メタンおよび炭化水素は存在するのか？
- ・地球深部の有機化学は，生命の起源に関して何らかの役割を果たしたか？

マントル中に含まれる窒素に関する研究は，いくつかの精力的な研究グループによっておもに行われてきたが，その全体像は炭素と同様に不明瞭な点が多い。

では，どのようなアプローチで地球深部の炭素や窒素を調べるのか。理想的には，マントル試料を手にとり，調べるのがより直接的な科学的観察であるが，そのような試料へのアクセスが現時点ではできない。したがって，マントルから地球表層に上昇する過程で捕獲されたマントル物質を調

べることによって地球深部の間接的な情報を得ることになる（例えば，荒井・阿部，2005）。あるいは，地球深部で起きている物理化学的条件を描いた上で，室内での検証実験を行うアプローチもある（例えば，Mao and Boulard, 2013; McCollom, 2013）。本稿では，マントル由来の軽元素のうち炭素と窒素に焦点をあて，地球深部での挙動とその起源を考察してみたい。

II. 地球深部の炭素とその起源

まず，地球の炭素循環の様式を図1に示す。①は，火成活動に伴う無機ガスを主体とした地球内部からの炭素の放出である。このプロセスにおける炭素および窒素のフラックスは， $1.2-6.0 \times 10^{13} \text{ gC yr}^{-1}$ (gram-Carbon year⁻¹) および $0.7 \times$

表 2 地球深部の炭素と窒素の推定フラックス (Dasgupta and Hirschmann, 2010; Cartigny and Marty, 2013).

Table 2 Estimated flux at various locations associated with deep carbon and nitrogen cycles. Carbon and nitrogen flux data (normalized as g yr^{-1}) are cited from Dasgupta and Hirschmann (2010) and Cartigny and Marty (2013), respectively.

Location	Flux	
	Carbon ($\times 10^{13} \text{ gC yr}^{-1}$)	Nitrogen ($\times 10^{11} \text{ gN yr}^{-1}$)
Mid-ocean ridge	1.2 – 6.0	0.7
Ocean island	0.1 – 3.0	
Sediment	1.3 – 1.7	
Crust	1.2 – 6.1	2.0
Mantle	3.6 (?)	
Arc, back arc	1.8 – 3.7	
Subduction	2.4 – 4.8	10.4

$10^{11} \text{ gN yr}^{-1}$ (gram-Nitrogen year $^{-1}$) と見積もられている (表 2; Dasgupta and Hirschmann, 2010; Cartigny and Marty, 2013)。②は、プレート沈み込みに伴う地球表層からの無機・有機炭素の地球内部への移動である。炭素および窒素のフラックスは、 $2.4 - 4.8 \times 10^{13} \text{ gC yr}^{-1}$ および $10.4 \times 10^{11} \text{ gN yr}^{-1}$ と見積もられており、地球内部へのリサイクル量の大きさが理解できる。③は、大陸を主とした地球表層の炭素リザーバーへの集積である。地球形成時に地球深部にとり込まれた ^3He は、始原的な成分として認知されており、現在のマントルに存在量が多く、地殻にはほとんど存在しない。このため、 ^3He は、地球内部の炭素の起源を規格化する際に有用な化学成分と考えられている (野津・清水, 2003)。

ここで、地球内部の炭素の起源は、どのように分類されるのか考えてみる。地球表層とマントルの炭素を識別する指標の一つとして、前述の ^3He で規格化した $\text{CO}_2/^3\text{He}$ 比がある (Marty and Jambon, 1987; Sano and Marty, 1995)。これまでのところ、(1) 地球深部のマントル由来 (Mantle, M), (2) 地球表層での基礎生産由来 (おもに光合成) の有機物 (Sedimentary organic carbon, S), (3) 海成炭酸塩などの無機炭素由来 (Limestone, L) の 3 つの起源が考えられている。

Cartigny *et al.*, (1998) によれば、多少の地域差はみられるものの、マントルの初生的な炭素に由来すると考えられるダイヤモンド、キンバーライト、カーボナタイトの炭素同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$, Pee Dee Belemnite 国際標準試料に対する千分偏差; ‰ vs. PDB) のヒストグラムは、 -5% (vs. PDB) 付近に中央値を示し、OIB (Ocean island basalt) や MORB (Mid Ocean Ridge Basalt) は、 -5 から -10% (vs. PDB) の間に中央値を示している (compilation update from Shirey *et al.*, 2013)。一方、地球表層での基礎生産に由来すると考えられる有機炭素は、 -25% (vs. PDB) 付近に中央値をもつことが知られている (図 2a; Schidlowski, 1988; Deines, 2002)。火成活動に伴う二酸化炭素の炭素同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$, ‰ vs. PDB) との二成分では図 2b の実線を説明できないため、 $\text{CO}_2/^3\text{He}$ 比で規格した三成分混合モデルが必要になる (Deines, 2002)。ここで、 $M + S + L = 1$ とすると、三成分混合のマスバランスは、

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{Obs}} = M \times \delta^{13}\text{C}_M + S \times \delta^{13}\text{C}_S + L \times \delta^{13}\text{C}_L \quad (1)$$

$$1/({}^{12}\text{C}/{}^3\text{He})_{\text{Obs}} = M/({}^{12}\text{C}/{}^3\text{He})_M + S/({}^{12}\text{C}/{}^3\text{He})_S + L/({}^{12}\text{C}/{}^3\text{He})_L \quad (2)$$

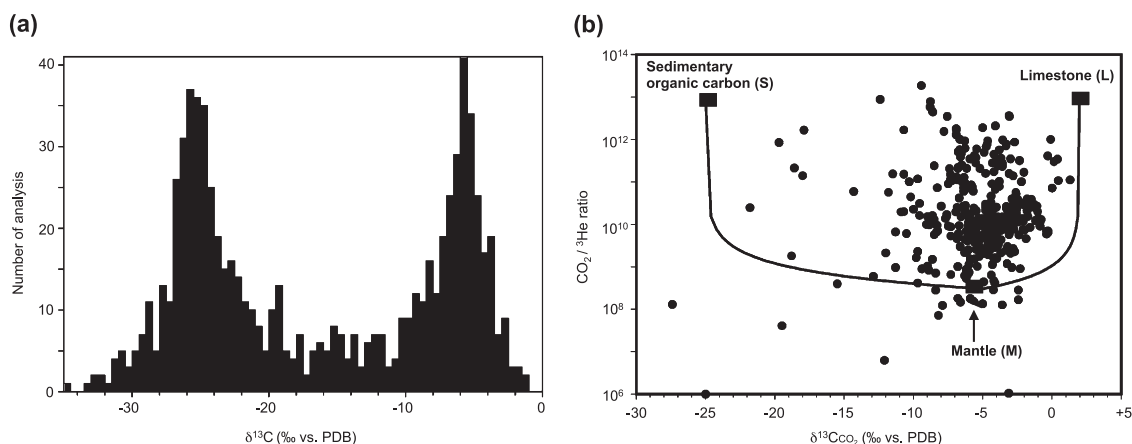


図 2 (a) マントルゼノリスのバルク分析による炭素同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$, ‰ vs. PDB) のまとめ (Deines, 2002). (b) 地球深部のマントル由来 (Mantle, M), 地球表層での基礎生産由来の有機物 (Sedimentary organic carbon, S), 海成炭酸塩などの無機炭素由来 (Limestone, L) の三成分を $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ 比で規格化した混合モデル (Deines, 2002). 実線は、二成分間の混合曲線であり、実線から外れるデータを説明するためには、三成分の混合を必要とする。

Fig. 2 (a) Summary of $\delta^{13}\text{C}$ of whole rock mantle xenoliths and separated minerals, and relationship between carbon isotopic composition and extraction temperature (plotted for all temperature fractions: Deines, 2002). (b) Three-component mixing model (Mantle, M; Sedimentary organic carbon, S; limestone, L) for volcanic gases based on $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ ratio and carbon isotopic composition. Compiled after Deines (2002).

の式で示され (Sano and Marty, 1995), 試料が保持する炭素の起源推定に用いられている。

III. 地球深部の窒素とその起源

マントルは、地球でもっとも大きな窒素のリザーバーの可能性が高いが (コアに含まれる窒素量は現時点では不明), これまで報告されたそのサイズの推定値は多様で $3.3 - 39.6 \times 10^{21} \text{ gN}$ と 10 倍以上の開きがある (例えば, Goldblatt *et al.*, 2009; Cartigny and Marty, 2013; 図 1)。マントル内において、深度 200 km 程度までは酸素フガシティが十分高く、窒素は N_2 あるいは NH_4^+ という形態で存在しえる (例えば, Yokochi *et al.*, 2009)。しかしそれ以深では、 NH_4^+ や窒化物あるいはダイヤモンドの不純物として存在するものが量的に重要だろうと考えられている (Roskosz *et al.*, 2006; Waterphul *et al.*, 2010)。

コアを除けば、マントルと大気で地球の窒素の大部分を説明できるため、地球の窒素サイクルとはマントルと大気の交換現象とみることができ

る。窒素のマントルからのアウトプットは大気-海洋系、とくに大気への脱ガスであるのに対し、マントルへのインプットは海溝におけるプレートの沈み込みである (図 1)。マントルの窒素量を中央海嶺から放出される窒素フラックス ($7 \times 10^{10} \text{ gN yr}^{-1}$; 表 2) で割り算すると (ちなみに、プレート内部からの脱ガスフラックスは十分小さい; Sano *et al.*, 2001), $5 \times 10^{10} \sim 6 \times 10^{11} \text{ yr}$ となり地球の年代よりもはるかに長くなる。つまり、地球の内部には始原的な窒素がまだ残されている可能性を示唆している。炭素がそうであるように、現在のマントル、とくに上部マントルにはリサイクルされた窒素が比較的多量に含まれている (例えば, Matsumoto *et al.*, 2002)。上部マントルあるいは下部マントル中に含まれる窒素に、始原的な窒素がどれほど残存しているのか、まだ統一的な見解はない。

マントル由来の物質中に含まれる窒素の同位体比分析の結果をもとに推定されたマントルの平均的な窒素同位体比 ($\delta^{15}\text{N}$, ‰ vs. Air) は、 $-5 \pm$

2%である（例えば, Boyd *et al.*, 1992; Cartigny *et al.*, 1997; Sano *et al.*, 1998; Marty and Dauphas, 2003）。この値は大気同位体比（0%）よりも十分低く、また大気、海洋、地殻に含まれる窒素の平均窒素同位体比（約+1.8%）よりもかなり低い。高温高压下における窒素同位体の動態が詳しく知られていないため、この違いが生みだされた原因に関する定説はまだない。その一方で、下部マントルに起因すると考えられるコラ半島のカーボナタイト中の窒素は平均+3%の同位体比をもつという結果も報告されている（Dauphas and Marty, 1999）。これまで測定されたダイヤモンドの測定結果のなかには−40%に達するものが知られていることから、始原的なマントルの窒素同位体比は低い値をもつのではないかと、との議論がある（例えば, Cartigny and Marty, 2013; Shirey *et al.*, 2013）。マントル中の窒素に関しては、まだ断片的な情報をもとにした推定が多く、今後これらの情報の改訂とともにマントル中に含まれる窒素の描像も大きく改訂される可能性がある。

IV. マントル有機物の起源推定 —非生物的还是生物的吗

マントルゼノリスに含まれる有機分子の起源に関する議論は、古くて新しい（例えば, Glasby, 2006; Sephton and Hazen, 2013）。地球深部で生物が関与しない有機物合成（非生物プロセス）の可能性は以前から指摘されている。それを探るためには、地球深部の還元的な系での室内実験検証が必要になる。例えば、フィッシャー・トロプシュ型反応（Fischer-Tropsch Type：以下、FTT）で炭素を含む有機化合物が生成される場合、炭化水素系の化合物の相対的な収量が多いが、微量のアルコールも検出されている（図 3a）。McCollom らの FTT 実験では、ガスクロマトグラフィー/質量分析法により、炭素数 32（分子式： $C_{32}H_{66}$ 、分子量 450）までの直鎖の脂肪族炭化水素（*n*-アルカン）の生成が確認されている（McCollom and Seewald, 2006）。仮に、マントル起源の炭素が非生物のプロセスによって生成した

場合、わずかな炭素同位体分別（McCollom and Seewald, 2007）は想定されるが、−5%（vs. PDB）付近の初生的な値を色濃く反映すると考えられる。

一方、生物起源の有機物の痕跡が残っている場合、あるいは、初生的なマントル物質に生物起源の有機物が「付加」しているような場合、起源の推定は可能だろうか。その要点は、2つある。まず、図 3b に示すプリスタン（Pristane; Pr）、ファイトン（Phytane; Phy）のような分岐鎖の炭化水素化合物の有無である（付録 1）。これらの化合物は、光合成を起点とする地球表層での生物生産の指標であり、原油、灯油、軽油（図 3b）などの炭化水素を主成分とする油成分や堆積物・堆積岩などに広く分布している（石渡・山本, 2004; Peters *et al.*, 2005）。もっとも代表的な光合成色素であるクロロフィル-*a* の構造を付録 1 に示した。分岐鎖の側鎖（イソプレノイド鎖, isoprenoid side-chain）が切れると、プリスタンやファイトンの前駆分子とピロール環 4 つから構成されるテトラピロール環（tetrapyrrole; Ohkouchi and Takano, 2014）が二次的に生成される。もし仮に、プリスタンやファイトンのような化合物が、非生物的に生成し得るならば、前述の McCollom らの実験でも検出されるはずである。しかし実際は、FTT 反応で検出されていないことに留意すべきである（McCollom and Seewald, 2006）。このようにプリスタンとファイトンの分子指標性は、起源の推定に有用である。

次に、一連の炭化水素化合物の分子レベルでみる炭素同位体比による生物起源の炭素の影響（あるいは混入）の評価である。前述の FTT 合成のような非生物のプロセスで生成した有機物と生物起源の有機物の場合では、炭素同位体比が異なることから起源（あるいは、両者の混合比）を推定することが可能となる。理論的には、始原的なマントルの炭素同位体比を $\delta^{13}C_M$ として、地球表層の生物起源の炭素同位体比を $\delta^{13}C_S$ とすると、試料 A の炭素同位体比 $\delta^{13}C_{Sample A}$ は、

$$\delta^{13}C_{Sample A} = f \times \delta^{13}C_M + (1-f) \times \delta^{13}C_S \quad (3)$$

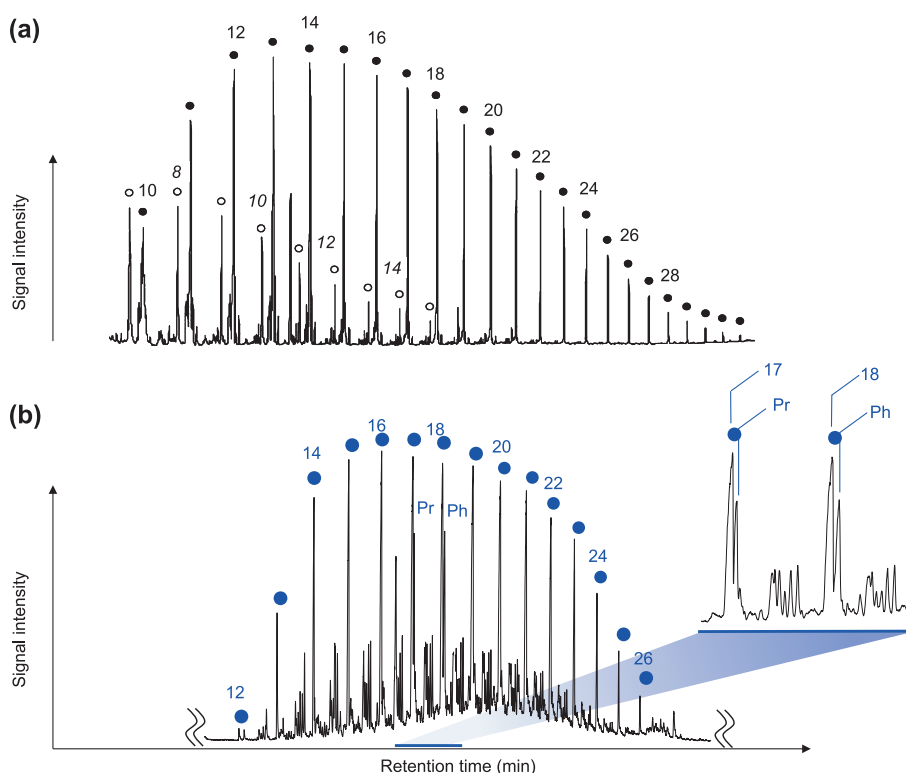


図 3 非生物起源および生物起源の炭化水素化合物の特徴比較。(a) フィッシャー・トロプシュ型反応生成物のガスクロマトグラフ/質量分析法による分析結果 (McCollom and Seewald, 2006)。黒丸は、*n*-アルカン、白丸は、*n*-アルコールを示し、数字は、各炭素数を示す。(b) 軽油試料のガスクロマトグラフ/質量分析法による分析結果の一例 (Takano *et al.*, unpublished)。*n*-アルカンのほかに、プリスタン、フィタンが明瞭に検出されている。

Fig. 3 Hydrocarbon from abiotic and biotic processes. (a) Chromatogram of abiotic product during Fischer-Tropsch Type reaction (McCollom and Seewald, 2006), analyzed with gas chromatograph mass spectrometry (GC/MS). Closed circles identify peaks corresponding to *n*-alkanes, while open circles are *n*-alkan-1-ols. Numbers indicate carbon chain length of compounds (only even number peaks are labeled). (b) A representative GC/MS chromatogram of a light oil showing a series of *n*-alkane with pristane (Pr) and phytane (Ph). Closed circles identify peaks corresponding to *n*-alkanes (Takano *et al.*, unpublished).

となり、そこから混合比を推定できる。仮に、 $\delta^{13}\text{C}_M = \delta^{13}\text{C}_{\text{Abiogenic}}$ と仮定が可能ならば (Sherwood Lollar *et al.*, 2002; Kolesnikov *et al.*, 2009), 非生物/生物起源の混合比を推定できる。しかし、実際には海洋性炭酸塩のリサイクル (図 2b) の影響や後述 (V 章) のようなプロセスがあり、評価は容易ではない。

地球表層のマントルゼノリスやかんらん岩に含まれる有機分析は、いくつか報告例 (例えば、

Mathez, 1987; Sugisaki and Mimura, 1994; Holm and Charlou, 2001; Bassez *et al.*, 2009; Scirè *et al.*, 2011) がある。帰納的な議論のためには、さらなる系統的な解析研究が必要かもしれない。あわせて、地球掘削科学や地球生命科学の中心トピックの一つである「Deep Biosphere」研究のうち、海底下での微生物の役割、炭素・窒素循環も注視しておくべき動向といえる (Colwell and D'Hondt, 2013)。

V. マントル物質の再肥沃化 (Refertilization)

マントル中では、源岩の部分溶融が起きて、そのメルト成分が抜け出すことにより、レルゾライト (lherzolite) からメルト成分に枯渇したハルツバーガイド (harzburgite) やダナイト (dunite) 等が二次的に生成すると考えられている (例えば, Elthon, 1992; Kelemen *et al.*, 1992)。そして、それらの岩石に外因性のメルトあるいは流体が、流入して再融合することにより、メルト成分に富むかんらん岩 (レルゾライト) が二次的に生成することがあると考えられている (例えば, Kelemen *et al.*, 1997; Müntener *et al.*, 2004; Le Roux *et al.*, 2007)。このような枯渇したメルト成分を再び肥沃なものに変えるプロセスを再肥沃化 (Refertilization) と呼ぶ。山本・石橋 (2012) では、マグマ溜まり周辺の堆積岩による影響の可能性を探るため、既報のレルゾライトの炭素同位体比の報告値を抽出・解析し、同位体的に軽い炭素を含むレルゾライトがかなりの割合で存在することを示した。これに基づき、マントル浅層では、堆積物由来の炭素の影響が少なからず存在するのではないかと議論している。

プレート境界付近の沈み込み帯や衝突帯に限らず、マントル内のあらゆる場所で初生的なマントルの岩石鉱物学的な情報が二次的に起こるプロセスで上書きされてしまう可能性を考慮する必要がある。海嶺下でも再肥沃化が起きているとする報告 (Niu, 2004) もあり、広義の意味において、再肥沃化を巡るマントルの物質進化は、マントル岩石学コミュニティの間でも重要な現象であると理解されている (森下ほか, 2010)。かつて Nagy (1960) が提唱した、ジオクロマトグラフィー (Geochromatography) の学術用語があるように、動きやすい元素や有機化合物の場合、二次的な移動 (例えば, Larter *et al.*, 2000) や集積が起きることも念頭に入れる必要がある。今後、地球深部での一連のマントルの再肥沃化に関わる炭素や窒素を含む軽元素の挙動、地球表層付近での地殻内流体とそのダイナミクスの理解が期待される。

VI. おわりに

「雪は天から送られた手紙である」とは、人工雪の生成にはじめて成功した中谷宇吉郎博士の有名な言葉である。ゼノリスをこの言葉になぞらえれば、「マントルゼノリスは、マントルからの手紙である」と表現したくなる。しかし、マントルゼノリスは、マントルから地球表層に至るまでにさまざまなプロセスを経験しているため、初生マントルのみの情報を取り出すのは非常に難しいかもしれない。将来、マントル試料への直接アクセスが可能になれば (Umino *et al.*, 2013; 荒井, 2013; 森下, 2013; 本特集号を参照), モホ面直下の最上部マントルを採取できる道が開けよう。それにより、地球内部の純然とした炭素・窒素のダイナミクスの理解と新しい地球物質科学への一歩が踏み出せるのではないだろうか。

謝 辞

本稿は、2012 年に海洋研究開発機構 (JAMSTEC) で行われた「マントル掘削」討論会での発表内容に基づいて構成した。本稿の執筆を助けていただいた荒井章司教授 (金沢大学) に感謝申し上げる。高澤栄一教授 (新潟大学) と阿部なつ江博士 (JAMSTEC) には、本稿の査読を行っていただき、有益なコメントをいただいた。本研究の一部は、科学研究費補助金 (Y.T. N. O.) で行った。

文 献

- 荒井章司 (2013): サイエンスとしてのマントル掘削: そのインパクトと展望. 地球化学, **47**, 167-170.
[Arai, S. (2013): Mantle drilling as a science: Its impact and perspective. *Geochemistry*, **47**, 167-170. (in Japanese with English abstract)]
荒井章司・阿部なつ江 (2005): マントル捕獲岩の地球科学: 地球深部への窓. 岩石鉱物科学, **34**, 131-132. [Arai, S. and Abe, N. (2005): Earth sciences of mantle xenoliths: A window to Earth interior. *Japanese Magazine of Mineralogical and Petrological Sciences*, **34**, 131-132. (in Japanese with English abstract)]
Asplund, M., Grevesse, N., Sauval, A.J. and Scott, P. (2009): The chemical composition of the Sun. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, **47**, 481-522.
Bassez, M.-P., Takano, Y. and Ohkouchi, N. (2009): Organic analysis of peridotite rocks from the

- Ashadze and Logatchev hydrothermal sites. *International Journal of Molecular Sciences*, **10**, 2986–2998.
- Boyd, S.R., Pillinger C.T., Milledge, H.J., Mendelsohn, M.J. and Seal, M. (1992): C and N isotopic composition and the infrared absorption spectra of coated diamonds: Evidence for regional uniformity of CO₂-H₂O rich fluids in lithospheric mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, **109**, 633–644.
- Cartigny, P. and Marty, B. (2013): Nitrogen isotopes and mantle geodynamics: The emergence of life and the atmosphere-crust-mantle connection. *Elements*, **9**, 359–366.
- Cartigny, P., Boyd, S.R., Harris, J.W. and Javoy, M. (1997): Nitrogen isotopes in peridotitic diamonds from Fuxian, China: The mantle signature. *Terra Nova*, **9**, 175–179.
- Cartigny, P., Harris, J.W., Phillips, D., Girard, M. and Javoy, M. (1998): Subduction-related diamonds?--The evidence for a mantle-derived origin from coupled $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{15}\text{N}$ determinations. *Chemical Geology*, **147**, 147–159.
- 地学団体研究会 (2005): 地学事典. 平凡社. [Association for the Geological Collaboration in Japan (2005): *Cyclopedia of Earth Sciences (Chigaku Jiten)*. Heibonsha. (in Japanese)*]
- Ciobanu, M.-C., Burgaud, G., Dufresne, A., Breuker, A., Rédou, V., Maamar, S.B., Gaboyer, F., Vandenaabee-Trambouze, O., Lipp, J.S. and Schippers, A. (2014): Microorganisms persist at record depths in the seafloor of the Canterbury Basin. *ISME Journal*, **8**, 1370–1380.
- Colwell, F.S. and D'Hondt, S. (2013): Nature and extent of the deep biosphere. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **75**, 547–574.
- Dasgupta, R. and Hirschmann, M.M. (2010): The deep carbon cycle and melting in Earth's interior. *Earth and Planetary Science Letters*, **298**, 1–13.
- Dauphas, N. and Marty, B. (1999): Heavy nitrogen in carbonatites of the Kola Peninsula: A possible signature of the deep mantle. *Science*, **286**, 2488–2490.
- Deines, P. (2002): The carbon isotope geochemistry of mantle xenoliths. *Earth-Science Reviews*, **58**, 247–278.
- Elthon, D. (1992): Chemical trends in abyssal peridotites: Refertilization of depleted suboceanic mantle. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, **97**, 9015–9025.
- Glasby, G. (2006): Abiogenic origin of hydrocarbons: An historical overview. *Resource Geology*, **56**, 83–96.
- Goldblatt, C., Claire, M.W., Lenton, T.M., Matthews, A.J., Watson, A.J. and Zahnle, K.J. (2009): Nitrogen-enhanced greenhouse warming on early Earth. *Nature Geoscience*, **2**, 891–896.
- Hazen, R.M. and Schiffrins, C.M. (2013): Why deep carbon?. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **75**, 1–6.
- Hazen, R.M., Hemley, R.J. and Mangum, A.J. (2012): Carbon in Earth's interior: Storage, cycling, and life. *EOS, Transactions American Geophysical Union*, **93**, 17–18.
- Holm, N.G. and Charlou, J.L. (2001): Initial indications of abiotic formation of hydrocarbons in the Rainbow ultramafic hydrothermal system, Mid-Atlantic Ridge. *Earth and Planetary Science Letters*, **191**, 1–8.
- 石渡良志・山本正伸, 日本地球化学会監 (2004): 地球化学講座 4 有機地球化学. 培風館, 291p. [Ishiwatari, R. and Yamamoto, M. (2004): *Organic Geochemistry (Chikyu Kagaku Koza 4 Yuki Chikyu Kagaku)* edited by Geochemical Society of Japan, Baifukan, 291p. (in Japanese)*]
- Kelemen, P.B., Dick, H.J. and Quick, J.E. (1992): Formation of harzburgite by pervasive melt/rock reaction in the upper mantle. *Nature*, **358**, 635–641.
- Kelemen, P.B., Hirth, G., Shimizu, N., Spiegelman, M. and Dick, H.J. (1997): A review of melt migration processes in the adiabatically upwelling mantle beneath oceanic spreading ridges. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **355**, 283–318.
- Kolesnikov, A., Kutcherov, V.G. and Goncharov, A.F. (2009): Methane-derived hydrocarbons produced under upper-mantle conditions. *Nature Geoscience*, **2**, 566–570.
- Larter, S., Bowler, B., Clarke, E., Wilson, C., Moffatt, B., Bennett, B., Yardley, G. and Carruthers, D. (2000): An experimental investigation of geochromatography during secondary migration of petroleum performed under subsurface conditions with a real rock. *Geochemical Transactions*, doi: 10.1039/b006737g.
- Le Roux, V., Bodinier, J.-L., Tommasi, A., Alard, O., Dautria, J.-M., Vauchez, A. and Riches, A. (2007): The Lherz spinel lherzolite: Refertilized rather than pristine mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, **259**, 599–612.
- Mao, W.L. and Boulard, E. (2013): Nanoprobes for deep carbon. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **75**, 423–448.
- Marty, B. (2012): The origins and concentrations of water, carbon, nitrogen and noble gases on Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, **313**, 56–66.
- Marty, B. and Dauphas, N. (2003): The nitrogen record of crust-mantle interaction and mantle convection from Archaean to Present. *Earth and Planetary Science Letters*, **206**, 397–410.
- Marty, B. and Jambon, A. (1987): C³/He in volatile fluxes from the solid Earth: Implications for carbon geodynamics. *Earth and Planetary Science Letters*, **83**, 16–26.
- Marty, B., Alexander, C.M. and Raymond, S.N. (2013): Primordial origins of Earth's carbon. *Reviews in*

- Mineralogy and Geochemistry*, **75**, 149–181.
- Mathez, E. (1987): Carbonaceous matter in mantle xenoliths: Composition and relevance to the isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51**, 2339–2347.
- Matsumoto, T., Pinti, D., Matsuda, J.-I. and Umino, S. (2002): Recycled noble gas and nitrogen in the sub-continental lithospheric mantle: Implications from N-He-Ar in fluid inclusions of SE Australian xenoliths. *Geochemical Journal*, **36**, 209–217.
- McCullom, T.M. (2013): Laboratory simulations of abiogenic hydrocarbon formation in Earth, deep subsurface. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **75**, 467–494.
- McCullom, T.M. and Seewald, J.S. (2006): Carbon isotope composition of organic compounds produced by abiogenic synthesis under hydrothermal conditions. *Earth and Planetary Science Letters*, **243**, 74–84.
- McCullom, T.M. and Seewald, J.S. (2007): Abiogenic synthesis of organic compounds in deep-sea hydrothermal environments. *Chemical Reviews*, **107**, 382–401.
- Mookherjee, M., Nakajima, Y., Steinle, Neumann, G., Glazyrin, K., Wu, X., Dubrovinsky, L., McCammon, C. and Chumakov, A. (2011): High-pressure behavior of iron carbide (Fe_7C_3) at inner core conditions. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, **116**, doi: 10.1029/2010JB007819.
- 森下知晃 (2013): 21 世紀マントル掘削計画：海洋プレート上の 1 点突破から全貌解明へ。Japan Geoscience Letters, **9**, 4–6. [Morishita, T. (2013): Mantle drilling project during 21 century. *Japan Geoscience Letters*, **9**, 4–6. (in Japanese)]
- 森下知晃・小澤一仁・小畑正明 (2010): マントル科学研究の最近の動向—特に再肥沃化, レオロジー, オフィオリイト問題. 岩石鉱物科学, **39**, 85–103. [Morishita, T., Ozawa, K. and Obata, M. (2010): A recent trend in sciences on mantle-derived materials, with special emphases on refertilization, rheology, and ophiolite problems: A report of the Fifth International Conference on Orogenic Lherzolite. *Japanese Magazine of Mineralogical and Petrological Sciences*, **39**, 85–103. (in Japanese with English abstract)]
- Müntener, O., Pettke, T., Desmurs, L., Meier, M. and Schaltegger, U. (2004): Refertilization of mantle peridotite in embryonic ocean basins: trace element and Nd isotopic evidence and implications for crust-mantle relationships. *Earth and Planetary Science Letters*, **221**, 293–308.
- Nagy, B. (1960): Review of the chromatographic “plate” theory with reference to fluid flow in rocks and sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **19**, 289–296.
- Nakajima, Y., Takahashi, E., Suzuki, T. and Funakoshi, K. (2009): “Carbon in the core” revisited. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, **174**, 202–211.
- Niu, Y. (2004): Bulk-rock major and trace element compositions of abyssal peridotites: Implications for mantle melting, melt extraction and post-melting processes beneath mid-ocean ridges. *Journal of Petrology*, **45**, 2423–2458.
- 野津憲治・清水 洋, 日本地球化学会監 (2003): 地球化学講座 3 マントル・地殻の地球化学. 培風館, 308p. [Notsu, K. and Shimizu, H. (2003): *Geochemistry on Mantle and Crust (Chikyu Kagaku Koza 3 Mantoru Chikaku No Chikyu Kagaku)* edited by Geochemical Society of Japan, Baifukan, 308p. (in Japanese)*]
- Ohkouchi, N. and Takano, Y. (2014): Organic nitrogen: sources, fates, and chemistry. in *Treatise on Geochemistry (Organic Geochemistry)* edited by Birrer, B., Falkowski, P. and Freeman, K., **12**(10), 251–289.
- Peters, E.K., Walters, C.C. and Moldowan, M.J. (2005): *The Biomarker Guide (2nd edition)*. Cambridge Univ Press., 471p.
- Roskosz, M., Mysen, B.O. and Cody, G.D. (2006): Dual speciation of nitrogen in silicate melts at high pressure and temperature: An experimental study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**, 2902–2918.
- Roussel, E.G., Cambon-Bonavita, M.A., Querellou, J., Cragg, B.A., Webster, G., Prieur, D. and Parkes, R.J. (2008): Extending the sub-sea-floor biosphere. *Science*, **320**, 1046–1046.
- Sano, Y. and Marty, B. (1995): Origin of carbon in fumarolic gas from island arcs. *Chemical Geology*, **119**, 265–274.
- Sano, Y., Takahata, N., Nishio Y. and Marty, B. (1998): Nitrogen recycling in subduction zones. *Geophysical Research Letters*, **25**, 2289–2292.
- Sano, Y., Takahata, N., Nishio, Y., Fischer, T.P. and Williams, S.N. (2001): Volcanic flux of nitrogen from the Earth. *Chemical Geology*, **171**, 263–271.
- Schidlowski, M. (1988): A 3,800-million-year isotopic record of life from carbon in sedimentary rocks. *Nature*, **333**, 313–318.
- Scirè, S., Ciliberto, E., Crisafulli, C., Scribano, V., Belatreccia, F. and Ventura, G.D. (2011): Asphaltene-bearing mantle xenoliths from Hyblean diatremes, Sicily. *Lithos*, **125**, 956–968.
- Sephton, M.A. and Hazen, R.M. (2013): On the origins of deep hydrocarbons. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **75**, 449–465.
- Sherwood Lollar, B., Westgate, T., Ward, J., Slater, G. and Lacrampe-Couloume, G. (2002): Abiogenic formation of alkanes in the Earth's crust as a minor source for global hydrocarbon reservoirs. *Nature*, **416**, 522–524.
- Shirey, S.B., Cartigny, P., Frost, D.J., Keshav, S., Nestola, F., Nimis, P., Pearson, D.G., Sobolev, N.V. and Walter, M.J. (2013): Diamonds and the geology of mantle carbon. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **75**, 355–421.

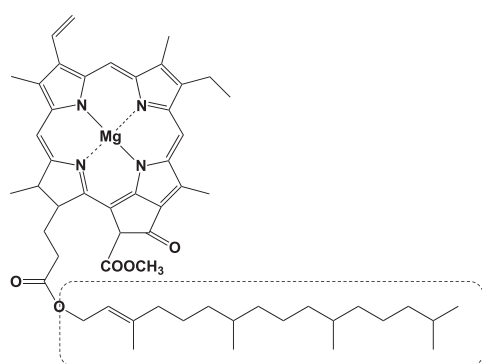
- Sugisaki, R. and Mimura, K. (1994): Mantle hydrocarbons: Abiotic or biotic?. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**, 2527-2542.
- Umino, S., Nealson, K. and Wood, B. (2013): Drilling to Earth's mantle. *Physics Today*, **66**, 36-41.
- Urabe, T., Maruyama, A., Marumo, K., Seama, N., Ishibashi, J. and Naganuma, T. (2000): The archaean park project: "Interactions between subsurface-vent biosphere and the geo-environment". *Inter-Ridge News*, **9**, 34-36.
- 山本順司・石橋秀巳 (2012): マントルウェッジ炭素の起源を考える. 地球化学, **46**, 243-255. [Yamamoto, J. and Ishibashi, H. (2012): The possible origin of carbon in mantle wedge. *Geochemistry*, **46**, 243-255. (in Japanese with English abstract)]
- Yokochi, R., Marty, B., Chazot, G. and Burnard, P. (2009): Nitrogen in peridotite xenoliths: Lithophile behavior and magmatic isotope fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73**, 4843-4861.
- Waternphul, A., Wunder, B., Wirth, R. and Heinrich, W. (2010): Ammonium-bearing clinopyroxene: A potential nitrogen reservoir in the Earth's mantle. *Chemical Geology*, **270**, 240-248.
- * Title etc. translated by Y.T.

付録 1 本稿で議論した有機化合物とその化学構造.

Appendix 1 Chemical structures of compounds discussed in the review paper.

Appendix.

Chemical structure of the compounds discussed in the paper.



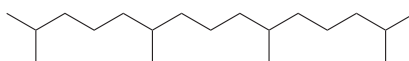
Chlorophyll-a (C55)

Chemical Formula: $C_{55}H_{72}MgN_4O_5$
Molecular Weight: 893.5



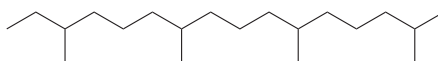
n-alkane (C16)

Chemical Formula: $C_{16}H_{34}$
Molecular Weight: 226.4



Pristane (C19)

Chemical Formula: $C_{19}H_{40}$
Molecular Weight: 268.5



Phytane (C20)

Chemical Formula: $C_{20}H_{42}$
Molecular Weight: 282.5